

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-342344

(43)Date of publication of application : 14.12.2001

---

(51)Int.Cl. C08L 79/08  
B29C 41/12  
C08J 5/00  
C08K 7/18  
G03G 15/16  
G03G 15/20  
// B29K 79:00  
B29L 29:00

---

(21)Application number : 2000-162640

(71)Applicant : I S T:KK

(22)Date of filing : 31.05.2000

(72)Inventor : TANI YOJI  
SHIMADA AKIRA  
YANAI AKIHIRO  
KOGAMORI ATSUSHI

---

(54) POLYIMIDE PRECURSOR SOLUTION AND ITS MANUFACTURING METHOD, AND  
POLYIMIDE TUBING

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polyimide resin which possesses intermediate properties between insulating materials and electric conductive materials and simultaneously reduced fluctuation of resistivity and, in addition, reduced variation of resistivity against applied voltages, and to particularly provide a polyimide tubing.

SOLUTION: The polyimide precursor solution comprises an acid carbon black having a DBP absorption of 40 cm<sup>3</sup> to 90 cm<sup>3</sup> and a volatile content based on 100 m<sup>2</sup>/g specific surface area of 2.5 wt.% which has been pulverized to a median diameter of 100 nm and dispersed therein.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 22.02.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2001-342344  
(P2001-342344A)

(43) 公開日 平成13年12月14日 (2001. 12. 14)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード(参考)
C 0 8 L 79/08		C 0 8 L 79/08	A 2 H 0 3 2
B 2 9 C 41/12		B 2 9 C 41/12	2 H 0 3 3
C 0 8 J 5/00	C F G	C 0 8 J 5/00	C F G 4 F 0 7 1
C 0 8 K 7/18		C 0 8 K 7/18	4 F 2 0 5
G 0 3 G 15/16		G 0 3 G 15/16	4 J 0 0 2
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 11 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-162640 (P2000-162640)

(22) 出願日 平成12年 5 月31日 (2000. 5. 31)

(71) 出願人 598122050

株式会社アイ・エス・ティ  
滋賀県大津市一里山 5 丁目13番13号

(72) 発明者 谷 庸治

滋賀県大津市一里山 5 丁目13番13号 株式  
会社アイ・エス・ティ内

(72) 発明者 嶋田 彰

滋賀県大津市一里山 5 丁目13番13号 株式  
会社アイ・エス・ティ内

(74) 代理人 100074332

弁理士 藤本 昇 (外 1 名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリイミド前駆体溶液及びその製造方法、並びに、ポリイミド管状物

(57) 【要約】

【課題】 絶縁材料と導電材料との中間的な特性を備え且つ部分的な抵抗率のバラツキが少なく、しかも、印加電圧に対して抵抗率の変化が少ないポリイミド樹脂、特にポリイミド管状物を提供する。

【解決手段】 本発明は、DBP吸収量が $40\text{ cm}^3$ 以上 $90\text{ cm}^3$ 以下、比表面積 $100\text{ m}^2/\text{g}$ 当りの揮発分が2.5重量%以上の酸性カーボンブラックが、メジアン径 $100\text{ nm}$ 以下に粉碎されて分散してなることを特徴とするポリイミド前駆体溶液に係る。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 DBP 吸収量が  $40\text{ cm}^3$  以上  $90\text{ cm}^3$  以下、比表面積  $100\text{ m}^2/\text{g}$  当りの揮発分が 2.5 重量%以上の酸性カーボンブラックが、メジアン径  $100\text{ nm}$  以下に粉碎されて分散してなることを特徴とするポリイミド前駆体溶液。

【請求項 2】 前記カーボンブラックの最大粒子径が  $1000\text{ nm}$  以下である請求項 1 記載のポリイミド前駆体溶液。

【請求項 3】 DBP 吸収量が  $40\text{ cm}^3$  以上  $90\text{ cm}^3$  以下、比表面積  $100\text{ m}^2/\text{g}$  当りの揮発分が 2.5 重量%以上の酸性カーボンブラックを、直径が  $0.3\text{ mm}$  以上  $2.0\text{ mm}$  以下、真比重が 5.0 以上 9.0 以下の媒体を用いた媒体攪拌式湿式微粉碎機によって、ポリイミド前駆体を含有する溶液中でメジアン径  $100\text{ nm}$  以下に粉碎することを特徴とするポリイミド前駆体溶液の製造方法。

【請求項 4】 請求項 1 又は 2 記載のポリイミド前駆体溶液がイミド転化してなるポリイミド樹脂が、管状に形成されていることを特徴とするポリイミド管状物。

【請求項 5】 印加電圧  $100\text{ V}$  における体積抵抗率が  $10^8 \sim 10^{13}\ \Omega \cdot \text{cm}$  に設定されてなる請求項 4 記載のポリイミド管状物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、主として、ポリイミド樹脂（特に電子写真複写機あるいはレーザービームプリンター等の中間転写ベルトや熱定着ベルト等に使用されるポリイミド管状物）の製造に好適なポリイミド前駆体溶液及びその製造方法、並びに、該ポリイミド前駆体溶液によって製造されたポリイミド管状物に関し、詳しくは、カーボンブラックを含有するポリイミド前駆体溶液及びその製造方法、並びに、ポリイミド管状物に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】ポリイミド樹脂は、優れた機械的特性、耐熱性および化学的特性を有しており、従来、例えば、該ポリイミド樹脂が管状に形成されたポリイミド管状物は、電子写真複写機やレーザービームプリンター等のトナー画像の中間転写ベルトや熱定着ベルト等として多種の用途に使用されている。ここでは、これらのポリイミド樹脂、特に、ポリイミド管状物として、電子写真複写機やレーザービームプリンターなどのトナー画像の中間転写ベルトを例に取って以下に説明する。

【0003】従来、電子写真技術を利用したカラーレーザープリンター、あるいはカラー複写機などの画像成形においては、シアン、イエロー、マゼンタ、ブラックの基本色のトナーを用い感光ドラム表面に画像を形成させた後、個々のトナー画像を転写ドラムに固定させた複写紙上に転写させトナー像を熱定着させる方法（転写ドラ

ム方式）が取られていたが、近年、転写ドラム方式に変わって、中間転写ベルトを用いたカラー画像の形成方法、即ち、感光ドラムに形成されたトナー画像を一度中間転写ベルト上に静電的に転写させその後、複写紙に再転写し熱定着ののちカラー画像を得る方法が開発されている。

【0004】この方法において中間転写ベルトとしては、機械的特性、耐熱性、ベルトの寸法安定性や表面の平滑性などの特性も必要であり、上述の如く、ポリイミド樹脂製のものが使用されている。

【0005】ところで、中間転写ベルトへのトナー画像の転写において、この中間転写ベルトとしては、静電気が用いられることからその表面に電荷を印加してトナー像を静電的に転写することが可能であること及び転写ベルトに発生する静電気を容易に除去できること（即ち、絶縁材料と導電材料との中間的な特性を備えていること）、更に、ベルト各部における体積抵抗率等のバラツキが小さいことが必要である。従って、このような中間転写ベルトとして、導電剤が分散混入された種々のものが提案されている。

【0006】例えば、特許第 2560727 号には、カーボンブラックを含有し表面抵抗率（ $\Omega/\square$ ）が  $10^7$  から  $10^{15}$  の範囲にある芳香族ポリイミドフィルムからなる中間転写ベルトが提案されている。このような表面抵抗率の中間転写ベルトは、確かにベルトに発生する静電気を除去するのに有効である。また、特開平 5-77252 号公報には、導電性微粉末を含有し、体積抵抗率が  $1 \sim 10^{13}\ \Omega \cdot \text{cm}$ 、体積抵抗率の最大値が最小値の  $1 \sim 10$  倍の中間転写ベルトが提案されている。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、本発明者らが上記提案の転写ベルトについて試験したところ、導電性微粒子を含有するベルトの表面抵抗率や体積抵抗率が、驚くべきことに印加電圧によって大きく変化することが判明した。更に、高電圧を印加すると、これらの抵抗率が低下するという問題があることが明らかとなった。

【0008】この原因については定かでないが、以下の理由によるものと推測される。即ち、前述のように中間転写ベルトは適度の表面抵抗率と体積抵抗率を具備することにより、静電的にトナー像をベルト上に転写できると同時に、発生した静電気を容易に除去できることが必要であるが、このような性能を発揮するためには、絶縁材料と導電材料の中間的な特性を有する材料、すなわち半導体的な特性を有することが必要である。転写ベルトに要求されるこのような特性は、前記したように絶縁材料であるポリイミド樹脂に導電性微粒子を分散させることにより取得できるが、元々このような特性は電気抵抗的に準安定領域に相当するものであると考えられる。そして、この結果、上述のように例えば体積抵抗率が印

加電圧によって大きく変化したり、高電圧を印加することによって抵抗率が大きく変化するような挙動が起こるものと推測される。

【0009】何れにしても、このようなベルトでは、高品質の転写画像を再現性良く取得することは困難であるという問題が残る。

【0010】また、電子写真複写機あるいはレーザービームプリンターに使用される中間転写ベルト以外にも、印加された電圧によって抵抗率が大きく変化するようなものでは、種々の問題が発生し得ると推測される。

【0011】そこで、本発明の課題は、上記従来の問題点に鑑み、絶縁材料と導電材料との中間的な特性を備え且つ部分的な抵抗率のバラツキが少なく、しかも、印加電圧に対して抵抗率の変化が少ないポリイミド樹脂、特にポリイミド管状物を提供することにある。

#### 【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題に鑑み鋭意検討した結果、所定のカーボンブラックを使用することにより、上記課題が解決されることを見出し、本発明を完成するに至った。即ち、本発明は、DBP吸収量が40 cm<sup>3</sup>以上90 cm<sup>3</sup>以下、比表面積100 m<sup>2</sup>/g当りの揮発分が2.5重量%以上の酸性カーボンブラックが、メジアン径100 nm以下に粉碎されて分散してなることを特徴とするポリイミド前駆体溶液に係る（請求項1）。また、本発明は、DBP吸収量が40 cm<sup>3</sup>以上90 cm<sup>3</sup>以下、比表面積100 m<sup>2</sup>/g当りの揮発分が2.5重量%以上の酸性カーボンブラックを、直径が0.3 mm以上2.0 mm以下、真比重が5.0以上9.0以下の媒体を用いた媒体攪拌式湿式微粉砕機によって、ポリイミド前駆体を含有する溶液中でメジアン径100 nm以下に粉碎することを特徴とするポリイミド前駆体溶液の製造方法に係る（請求項3）。さらに、本発明は、請求項1又は2記載のポリイミド前駆体溶液がイミド転化してなるポリイミド樹脂が、管状に成形されていることを特徴とするポリイミド管状物に係る（請求項4）。

#### 【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。本発明において用いられる酸性カーボンブラックとしては、例えば、ファーネスブラック法で製造されるカーボンブラック等を使用することができ、DBP吸収量が40 cm<sup>3</sup>以上90 cm<sup>3</sup>以下であることを要する。ここで、DBP吸収量とは、カーボンブラック100 gに対するジブチルфтаレートの吸収量のことであり、該吸収量は、JIS K6217に従って測定される。

【0014】DBP吸収量が40 cm<sup>3</sup>未満又は90 cm<sup>3</sup>を超えるものは、各部における抵抗率のバラツキが少なく、しかも、印加電圧に対する抵抗率の変化が小さいポリイミド樹脂（例えば、ポリイミド管状物）を製造することは困難である。即ち、DBP吸収量が小さくな

ると、該カーボンブラックの微粉砕が難しくなり、40 cm<sup>3</sup>未満のカーボンブラックを使用すると、製造されたポリイミド樹脂の各部における抵抗率のバラツキが大きくなる。一方、DBP吸収量が大きくなると微粉砕には有利であるが、製造されたポリイミド樹脂の印加電圧に対する体積抵抗率の変化が大きくなり、DBP吸収量が90 cm<sup>3</sup>を超えるカーボンブラックは適さない。

【0015】また、前記カーボンブラックは、酸性であることを要する。酸性カーボンブラックは、通常、カーボンブラックを酸化処理することにより得られ、ヒドロキシ基やカルボキシ基等を有している。このような極性基の量が多いほど揮発分が多くなり、比表面積100 m<sup>2</sup>/g当りの揮発分が2.5重量%以上の場合には、ポリイミド前駆体溶液中で略均一に分散し易くなる。一方、揮発分が2.5重量%未満のものは、後記する微粉砕機を使用しても微細に粉碎して、略均一に分散させることが難しい。ここで、カーボンブラックの比表面積はJIS K6217で規定されている低温窒素吸着法により測定される。また揮発分は予め105℃で吸着水分などを乾燥除去したカーボンブラックを950℃で7分間加熱した時の減量から、該減量が全体の何重量%かで求められる。

【0016】本発明において、前記カーボンブラックは、メジアン径が100 nm以下であることを要し、特に、最大粒子径が1000 nm以下のものが好ましい。係る粒径に粉碎することにより、カーボンブラックがポリイミド前駆体溶液に略均一に分散して、部分的な抵抗率のバラツキの少ないポリイミド樹脂（例えば、ポリイミド管状物）とすることができる。カーボンブラックは、通常一次粒子径が10 nm～50 nm程度の粒子が使用されるが、これらの一次粒子は二次凝集して粗大化する。本発明でいうメジアン径および最大粒子径は、通常、二次凝集粒子の粒子径を意味するものである。この粒子径は、例えば島津製作所製のレーザー回折式粒度測定装置SALD-2100や堀場製作所製のレーザー回折/散乱式粒度分布測定装置LA-920を使用して測定することができる。

【0017】本発明のポリイミド前駆体溶液において、前記カーボンブラックの含有割合は、イミド転化してなるポリイミド樹脂100重量部に対して、5～30重量部となるように設定されてなるものが好ましく、特に、10～20重量部が好ましい。

【0018】本発明においてポリイミド前駆体とは、イミド転化させてポリイミド樹脂となる物質で、例えば、テトラカルボン酸二無水物或いはその誘導体と、ジアミン化合物とを有機極性溶媒中で反応させて得ることができる。テトラカルボン酸二無水物としては、ピロメリット酸二無水物、3、3'、4、4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3、3'、4、4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物或いはこれらのテトラカル

ボン酸エステルやテトラカルボン酸類の混合物を挙げることができる。前記芳香族ジアミン成分としては、パラフェニレンジアミン、メタフェニレンジアミン、4、4'-ジアミノジフェニルエーテル、4、4'-ジアミノジフェニルメタン等を挙げることができる。前記有機極性溶媒としては、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、フェノール類などを挙げることができる。これらの有機極性溶媒にはキシレン、ヘキサン、トルエンなどの炭化水素類などを混合することもできる。

【0019】また、本発明に係るポリイミド前駆体溶液の製造方法としては、DBP吸収量が $40\text{ cm}^3$ 以上 $90\text{ cm}^3$ 以下、比表面積 $100\text{ m}^2/\text{g}$ 当りの揮発分が2.5重量%以上の酸性カーボンブラックを、直径が $0.3\text{ mm}$ 以上 $2.0\text{ mm}$ 以下、真比重が5.0以上9.0以下の媒体を用いた媒体攪拌式湿式微粉砕機によって、ポリイミド前駆体を含有する溶液中でメジアン径 $100\text{ nm}$ 以下に粉砕する方法を採用することができる。係る方法によれば、酸性カーボンブラックが略均一に分散したポリイミド前駆体溶液を容易に製造することができる。

【0020】この方法の具体例について、以下に詳細に説明する。まず、ポリイミド前駆体を含有する溶液を準備する。次いで、前記酸性カーボンブラックを前記溶液の中で微粉砕する。微粉砕は、媒体攪拌式湿式微粉砕機を用いて行なう。この微粉砕機としては、例えば、攪拌用のディスクやピンを備えた容器内に球状媒体が容器体積の約70~85%程度充填されたものを使用できる。この微粉砕機によれば、前記容器内に前記溶液とカーボンブラックとを混合したスラリーを送入し高速で攪拌することにより、媒体間の高いせん断力によりカーボンブラックを微粉砕・分散させることができる。この微粉砕機としては、アシザワ株式会社製のLMZや株式会社シンマルエンタープライズ製のダイノミル等を例示できる。

【0021】これらの微粉砕機等で使用される球状媒体としては、ガラス、各種セラミックスおよび各種金属を使用できるが、ポリイミド前駆体を含有する溶液中で前記酸性カーボンブラックを微粉砕するためには、直径が $0.3\text{ mm}$ 以上 $2.0\text{ mm}$ 以下、真比重が5.0以上8.0以下の媒体を用いることを要し、特に、直径が $0.3\text{ mm}$ 以上 $1.0\text{ mm}$ 以下、真比重が5.0以上7.0以下のものが好ましい。係る媒体を使用することにより、カーボンブラックが極めて微細に粉砕され略均一に分散したポリイミド前駆体溶液を製造することができる。

【0022】カーボンブラックは、上記したように高速で運動する媒体相互の衝突に伴って粉砕されるが、直径が $0.3\text{ mm}$ 未満、真比重が5.0未満の媒体は、媒体の運動エネルギーが高くないという理由から、十分な微

粉砕に適さない。また、ポリイミド前駆体溶液として、通常10~50ポアズ程度の高粘度のポリイミド前駆体を含有する溶液を使用するが、真比重の小さい媒体は、粘性に抗して十分激しく運動することができないという理由からも、カーボンブラックの微粉砕に適さないと考えられる。

【0023】一方、直径が $2.0\text{ mm}$ を超える媒体や真比重が8.0を超える媒体を使用すると、ポリイミド前駆体を含有する溶液の温度が高くなり、安定した運転が不可能になる。この原因は定かでないが媒体相互の過度の衝突エネルギーにより、ポリイミド前駆体を含有する溶液の発熱が大きくなるためと思われる。同様の理由から媒体の真比重が5.0以上7.0以下の場合に、より安定した状態でポリイミド前駆体溶液の製造が可能である。

【0024】本発明に係るポリイミド管状物は、前記ポリイミド前駆体溶液がイミド転化してなるポリイミド樹脂が、管状に成形されてなるものである。係る構成からなるポリイミド管状物は、ポリイミド樹脂にカーボンブラックが含まれることから絶縁材料と導電材料との中間的な特性を備えるとともに、該カーボンブラックがメジアン径 $100\text{ nm}$ 以下で分散した状態となって、部分的な抵抗率のバラツキも少なく、しかも、印加電圧に対して抵抗率の変化が少ないという効果を奏する。

【0025】特に、このカーボンブラックの最大粒子径が $1000\text{ nm}$ 以下であれば、より上記効果に優れたものとなる。

【0026】また、前記ポリイミド管状物を中間転写ベルトとして使用する場合、印加電圧 $100\text{ V}$ での体積抵抗率が $10^8\sim 10^{13}\ \Omega\cdot\text{cm}$ 程度、好ましくは $10^9\sim 10^{12}\ \Omega\cdot\text{cm}$ で、 $500\text{ V}$ における体積抵抗率が $10^7\ \Omega\cdot\text{cm}$ 以上がトナー像の転写および転写ベルトの静電気除電に好適である。

【0027】即ち、これより抵抗率の大きいと転写ベルトに発生した静電気の除電が難しくなり、一方、抵抗率がこれより小さくなると適度の静電気帯電ができなくなり、トナー画像のベルト上への転写が不可能になる。尚、体積抵抗率は、JIS C2151の方法に従って、アドヴァンテスト社製のデジタル超高抵抗/微少電流計R8340/R8340Aを使用し、印加時間30秒で測定できる。

【0028】本発明に係るポリイミド管状物の製造方法としては、前記ポリイミド管状物の溶液を金型等の型の表面に塗布し、イミド転化させる方法を採用することができる。係る方法によれば、管状に成形されたポリイミド管状物を容易に製造することができる。

【0029】この方法の具体例について、以下に詳細に説明する。まず、円筒状の金型の外表面にカーボンブラックを含有するポリイミド前駆体溶液を塗布した後、これを加熱オープンに入れ加熱乾燥処理する。この加熱乾

10

20

30

40

50

乾燥処理によってポリイミド前駆体溶液の溶媒が揮発するとともに、ポリアミド酸の分子内縮合反応によりイミド転化反応が起こる。この加熱乾燥処理条件は、ポリイミド前駆体溶液の溶媒の種類、溶液の塗布厚みなどによって変わるが、急激に加熱温度を上げるよりも、段階的に昇温・加熱する方法が適している。

【0030】例えば、第1段階の加熱乾燥処理として、まず、約100～150℃の温度範囲で、数十分から数時間かけて加熱処理する。次いで、第2段階の加熱乾燥処理として、200℃前後～400℃前後まで数時間かけて段階的に昇温し、イミド転化反応を完結させる。この第2段階の加熱処理に先立って、金型を一度冷却して被処理体（ポリイミド前駆体とポリイミド樹脂との中間体）を金型から部分的に剥離させてもよい。この剥離により、第2段階における溶媒やイミド転化反応により生成する縮合水の揮発が容易になり、膨れなどの少ない寸法の略均一なベルトを製造することができる。そして、第2段階の加熱処理の後、金型を加熱処理炉から取り出し冷却してから、被処理体をポリイミド管状物として金型から抜き取る。

【0031】以下、本発明の実施例について説明する。  
実施例1

（ポリイミド前駆体溶液の製造）3、3'、4、4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物とp-フェニレンジアミンからなるポリアミック酸のN-メチル-2-ピロリドン溶液（（株）IST社製、商品名「RC5063 PyreMLワニス」）に固形分濃度調整用のN-メチル-2-ピロリドンおよび酸性カーボンブラック（三菱化学（株）製、商品名「MA78」、DBP吸収量：70 cm<sup>3</sup>、比表面積100 m<sup>2</sup>/g当りの揮発分：2.6重量%）を添加・混合して、ポリアミック酸含有量が16重量%で、カーボンブラック含有量（ポリアミック酸とカーボンブラックの合計に対するカーボンブラックの濃度）が19重量%のスラリーを4 kg調製した。次に、ビーズミル（アシザワ（株）社製、商品名「システムゼータLMZ-2」）のベッセル（粉碎室）内に直径1.0 mm、真比重6.0のジルコニア製媒体を充填率80%になるように充填した。そして、このビーズミルに連結したスラリー供給タンクに、前記スラリー全量を仕込み、移液ポンプによりスラリーをベッセル内に供給した。ベッセル内をローター回転速度6 m/秒の高速で

ながらピロメリット酸無水物6 gを徐々に添加して反応させ、粘度870ポアズの高粘度のポリイミド前駆体溶液を調製した。このポリイミド前駆体溶液について、カーボンブラックの粉碎された程度を堀場製作所製のレーザー回折/散乱式粒度分布測定装置LA-20を使用して測定した結果、メジアン径は88 nmで最大粒子径は230 nmであった。

#### 【0032】実施例2

（ポリイミド管状物の製造）外表面を表面粗さR<sub>z</sub> 1 μmに研磨加工を行なった外径250 mm、長さ500 mmのアルミニウム製金型の表面に実施例1で調製したポリイミド前駆体溶液を塗布した後、内径252 mmのリング状ダイスを前記金型に外嵌して金型の表面に平均厚みが1.000 μmのポリイミド前駆体溶液を塗布した。次いで、この金型を横型回転装置に取り付け、400 rpmの回転数で回転させながら、温度を常温から30分間で100℃まで昇温し、更に100℃で1時間保持した。その後、熱風オーブンの中に入れ、120℃で1時間、200℃で1時間加熱乾燥した。次いで、金型をオーブンから取り出し常温まで冷却した後、被処理体（ポリイミド前駆体とポリイミド樹脂との中間体）を金型から分離して内径250 mm、長さ400 mmの管状膜を得た。この管状膜に外径249 mm、長さ500 mm、表面粗さR<sub>z</sub> 1 μmに研磨加工したアルミ製金型を挿入して、250℃に加熱した熱風オーブンの中に入れた。次いで熱風オーブンの温度を1時間かけて250℃から350℃に昇温し、更に350℃で1時間加熱処理し、その後、オーブンから取り出し冷却した。冷却後、管状膜をアルミ製金型から分離し、内径250 mm、長さ400 mm、平均厚み80 μmのポリイミド管状物を得た。このポリイミド管状物の電気抵抗をデジタル超高抵抗/微小電流計で測定した結果、印加電圧100 vにおける体積抵抗率は3.8×10<sup>11</sup> Ω・cmであった。また、印加電圧500 vにおける体積抵抗率は1.1×10<sup>8</sup> Ω・cmであり、高電圧下でも安定した抵抗値を有するものであった。このベルトをレーザービームカラープリンターに組み込み中間転写ベルトとして使用した結果、トナー画像転写時のトナーの飛散がなく、鮮明なカラー画像を得ることができた。また、連続して100回の印刷を行なった場合も、画像の欠陥は見られなかった。

#### 【0033】比較例1

実施例1のカーボンブラックに代えて、カーボンブラック（三菱化学（株）製、商品名「MA100」、DBP吸収量：100 cm<sup>3</sup>、比表面積100 m<sup>2</sup>/g当りの揮発分：1.4重量%）を使用し、ポリアミック酸含有量が16重量%で、カーボンブラック含有量が11重量%のスラリー4 kgを調製した。このスラリーをビーズミルに仕込んで、媒体として直径0.6 mm、真比重7.9のクロム合金鋼を使用する以外は実施例1と同様にし

でカーボンブラックが微粉碎された溶液を調製した。この溶液にピロメリット酸無水物 6 g を徐々に添加・反応させて、粘度 750 ポアズの高粘度のポリイミド前駆体溶液を調製した。このポリイミド前駆体溶液について、カーボンブラックの粉碎された程度を堀場製作所製のレーザー回折/散乱式粒度分布測定装置 LA-20 を使用して測定した結果、メジアン径は 108 nm で最大粒子径は 1300 nm であった。

【0034】この溶液を用いて、実施例 2 と同様にして管状膜（ポリイミド管状物）を作製し、電気抵抗を測定した結果、印加電圧 100 V における体積抵抗率は  $6.0 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$  であった。また、印加電圧 500 V における体積抵抗率は  $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$  以下に低下しており、デジタル超高抵抗/微少電流計では測定不能であった。この結果から DBP 吸収量が  $90 \text{ cm}^3$  を超えるもの、また、揮発分が 2.5 重量%未満のカーボンブラックを使用した場合には、カーボンブラックを略均一に分散させ難く、この溶液から製造したポリイミド管状物の電気抵抗は安定性に乏しいものであることが分かる。

#### 【0035】比較例 2

実施例 1 のカーボンブラックに代えて、カーボンブラック（三菱化学（株）製、商品名「#2650」、DBP 吸収量： $64 \text{ cm}^3$ 、比表面積  $100 \text{ m}^2/\text{g}$  当りの揮発分：2.1 重量%）を用いた以外は、実施例 1 と同じ方法により、ポリアミク酸含有量が 16 重量%で、カーボンブラック含有量が 13 重量%のスラリー 4 kg を調製した。このスラリーを用い、実施例 1 と同様の条件にてカーボンブラックの粉碎等を行い、ポリイミド前駆体

溶液を調製した。この溶液について、カーボンブラックの状態を実施例 1 と同様の方法で測定した結果、メジアン径は 200 nm で最大粒子径は 1500 nm であった。この結果から、揮発分が 2.5 重量%未満のカーボンブラックを使用した場合には、カーボンブラックが微細に粉碎されたポリイミド管状物用の溶液を取得することは困難であることが分かる。

#### 【0036】比較例 3

実施例 1 と同様の原料及び方法により、ポリアミク酸含有量が 16 重量%で、カーボンブラック含有量が 19 重量%のスラリー 4 kg を調製した。一方、ビーズミルのベッセル内に直径 1.0 mm、真比重 3.5 のアルミナ製媒体を充填率 75% になるように充填した。このビーズミルに前記スラリー全量を仕込み、実施例 1 と同様の条件で攪拌しながら、カーボンブラックをポリイミド前駆体を含有する溶液の中で微粉碎させて、ポリイミド前駆体溶液 3.0 kg を製造した。この溶液について、カーボンブラックの粉碎された程度を測定した結果、メジアン径は 150 nm で最大粒子径は 2300 nm であり、使用した媒体ではカーボンブラックを 100 nm 以下に粉碎できなかった。

#### 【0037】

【発明の効果】以上のように、本発明に係るポリイミド前駆体溶液によれば、絶縁材料と導電材料との中間的な特性を備え且つ部分的な抵抗率のバラツキが少なく、しかも、印加電圧に対して抵抗率の変化が少ないポリイミド樹脂、例えば、ポリイミド管状物を容易に製造することができる。

#### 【手続補正書】

【提出日】平成 13 年 4 月 12 日（2001. 4. 12）

#### 【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正内容】

【書類名】明細書

【発明の名称】ポリイミド前駆体溶液及びその製造方法、並びに、ポリイミド管状物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】DBP 吸収量が  $40 \text{ cm}^3$  以上  $90 \text{ cm}^3$  以下、比表面積  $100 \text{ m}^2/\text{g}$  当りの揮発分が 2.5 重量%以上の酸性カーボンブラックが、メジアン径 100 nm 以下に粉碎されて分散してなることを特徴とするポリイミド前駆体溶液。

【請求項 2】前記カーボンブラックの最大粒子径が 1000 nm 以下である請求項 1 記載のポリイミド前駆体溶液。

【請求項 3】DBP 吸収量が  $40 \text{ cm}^3$  以上  $90 \text{ cm}^3$  以下、比表面積  $100 \text{ m}^2/\text{g}$  当りの揮発分が 2.5 重量%以上の酸性カーボンブラックを、直径が 0.3 mm 以上 2.0 mm 以下、真比重が 5.0 以上 9.0 以下の媒体を用いた媒体攪拌式湿式微粉碎機によって、ポリイミド前駆体を含有する溶液中でメジアン径 100 nm 以下に粉碎することを特徴とするポリイミド前駆体溶液の製造方法。

【請求項 4】請求項 1 又は 2 記載のポリイミド前駆体溶液がイミド転化してなるポリイミド樹脂が、管状に成形されていることを特徴とするポリイミド管状物。

【請求項 5】印加電圧 100 V における体積抵抗率が  $10^8 \sim 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$  に設定されてなる請求項 4 記載のポリイミド管状物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、主として、ポリイミド樹脂（特に電子写真複写機あるいはレーザービームプリンター等の中間転写ベルトや熱定着ベルト等）に使用

されるポリイミド管状物)の製造に好適なポリイミド前駆体溶液及びその製造方法、並びに、該ポリイミド前駆体溶液によって製造されたポリイミド管状物に関し、詳しくは、カーボンブラックを含有するポリイミド前駆体溶液及びその製造方法、並びに、ポリイミド管状物に関するものである。

#### 【0002】

【従来の技術】ポリイミド樹脂は、優れた機械的特性、耐熱性および化学的特性を有しており、従来、例えば、該ポリイミド樹脂が管状に成形されたポリイミド管状物は、電子写真複写機やレーザービームプリンター等のトナー画像の中間転写ベルトや熱定着ベルト等として多種の用途に使用されている。ここでは、これらのポリイミド樹脂、特に、ポリイミド管状物として、電子写真複写機やレーザービームプリンターなどのトナー画像の中間転写ベルトを例に取って以下に説明する。

【0003】従来、電子写真技術を利用したカラーレーザープリンター、あるいはカラー複写機などの画像成形においては、シアン、イエロー、マゼンタ、ブラックの基本色のトナーを用い感光ドラム表面に画像を形成させた後、個々のトナー画像を転写ドラムに固定させた複写紙上に転写させトナー像を熱定着させる方法(転写ドラム方式)が取られていたが、近年、転写ドラム方式が変わって、中間転写ベルトを用いたカラー画像の形成方法、即ち、感光ドラムに形成されたトナー画像を一度中間転写ベルト上に静電的に転写させその後、複写紙に再転写し熱定着ののちカラー画像を得る方法が開発されている。

【0004】この方法において中間転写ベルトとしては、機械的特性、耐熱性、ベルトの寸法安定性や表面の平滑性などの特性も必要であり、上述の如く、ポリイミド樹脂製のものが使用されている。

【0005】ところで、中間転写ベルトへのトナー画像の転写において、この中間転写ベルトとしては、静電気が用いられることからその表面に電荷を印加してトナー像を静電的に転写することが可能であること及び転写ベルトに発生する静電気を容易に除去できること(即ち、絶縁材料と導電材料との中間的な特性を備えていること)、更に、ベルト各部における体積抵抗率等のバラツキが小さいことが必要である。従って、このような中間転写ベルトとして、導電剤が分散混入された種々のものが提案されている。

【0006】例えば、特許第2560727号には、カーボンブラックを含有し表面抵抗率( $\Omega/\square$ )が $10^7$ から $10^{15}$ の範囲にある芳香族ポリイミドフィルムからなる中間転写ベルトが提案されている。このような表面抵抗率の中間転写ベルトは、確かにベルトに発生する静電気を除去するのに有効である。また、特開平5-77252号公報には、導電性微粉末を含有し、体積抵抗率が $1\sim 10^{13}\Omega\cdot\text{cm}$ 、体積抵抗率の最大値が最小値の

$1\sim 10$ 倍の中間転写ベルトが提案されている。

#### 【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、本発明者らが上記提案の転写ベルトについて試験したところ、導電性微粒子を含有するベルトの表面抵抗率や体積抵抗率が、驚くべきことに印加電圧によって大きく変化することが判明した。更に、高電圧を印加すると、これらの抵抗率が低下するという問題があることが明らかとなった。

【0008】この原因については定かでないが、以下の理由によるものと推測される。即ち、前述のように中間転写ベルトは適度の表面抵抗率と体積抵抗率を具備することにより、静電的にトナー像をベルト上に転写できると同時に、発生した静電気を容易に除去できることが必要であるが、このような性能を発揮するためには、絶縁材料と導電材料の中間的な特性を有する材料、すなわち半導体的な特性を有することが必要である。転写ベルトに要求されるこのような特性は、前記したように絶縁材料であるポリイミド樹脂に導電性微粒子を分散させることにより取得できるが、元々このような特性は電気抵抗的に準安定領域に相当するものであると考えられる。そして、この結果、上述のように例えば体積抵抗率が印加電圧によって大きく変化したり、高電圧を印加することによって抵抗率が大きく変化するような挙動が起こるものと推測される。

【0009】何れにしても、このようなベルトでは、高品質の転写画像を再現性良く取得することは困難であるという問題が残る。

【0010】また、電子写真複写機あるいはレーザービームプリンターに使用される中間転写ベルト以外でも、印加された電圧によって抵抗率が大きく変化するようなものでは、種々の問題が発生し得ると推測される。

【0011】そこで、本発明の課題は、上記従来の問題点に鑑み、絶縁材料と導電材料との中間的な特性を備え且つ部分的な抵抗率のバラツキが少なく、しかも、印加電圧に対して抵抗率の変化が少ないポリイミド樹脂、特にポリイミド管状物を提供することにある。

#### 【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題に鑑み鋭意検討した結果、所定のカーボンブラックを使用することにより、上記課題が解決されることを見出し、本発明を完成するに至った。即ち、本発明は、DBP吸収量が $40\text{ cm}^3$ 以上 $90\text{ cm}^3$ 以下、比表面積 $100\text{ m}^2/\text{g}$ 当りの揮発分が2.5重量%以上の酸性カーボンブラックが、メジアン径 $100\text{ nm}$ 以下に粉碎されて分散してなることを特徴とするポリイミド前駆体溶液に係る(請求項1)。また、本発明は、DBP吸収量が $40\text{ cm}^3$ 以上 $90\text{ cm}^3$ 以下、比表面積 $100\text{ m}^2/\text{g}$ 当りの揮発分が2.5重量%以上の酸性カーボンブラックを、直径が $0.3\text{ mm}$ 以上 $2.0\text{ mm}$ 以下、真比重が



5.0以上9.0以下の媒体を用いた媒体攪拌式湿式微粉砕機によって、ポリイミド前駆体を含有する溶液中でメジアン径100nm以下に粉砕することを特徴とするポリイミド前駆体溶液の製造方法に係る(請求項3)。さらに、本発明は、請求項1又は2記載のポリイミド前駆体溶液がイミド転化してなるポリイミド樹脂が、管状に成形されていることを特徴とするポリイミド管状物に係る(請求項4)。

#### 【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。本発明において用いられる酸性カーボンブラックとしては、例えば、ファーンズブラック法で製造されるカーボンブラック等を使用することができ、DBP吸収量が40cm<sup>3</sup>以上90cm<sup>3</sup>以下であることを要する。ここで、DBP吸収量とは、カーボンブラック100gに対するジブチルフタレートの吸収量のことであり、該吸収量は、JIS K6217に従って測定される。

【0014】DBP吸収量が40cm<sup>3</sup>未満又は90cm<sup>3</sup>を超えるものは、各部における抵抗率のバラツキが少なく、しかも、印加電圧に対する抵抗率の変化が小さいポリイミド樹脂(例えば、ポリイミド管状物)を製造することは困難である。即ち、DBP吸収量が小さくなると、該カーボンブラックの微粉砕が難しくなり、40cm<sup>3</sup>未満のカーボンブラックを使用すると、製造されたポリイミド樹脂の各部における抵抗率のバラツキが大きくなる。一方、DBP吸収量が大きくなると微粉砕には有利であるが、製造されたポリイミド樹脂の印加電圧に対する体積抵抗率の変化が大きくなり、DBP吸収量が90cm<sup>3</sup>を超えるカーボンブラックは適さない。

【0015】また、前記カーボンブラックは、酸性であることを要する。酸性カーボンブラックは、通常、カーボンブラックを酸化処理することにより得られ、ヒドロキシ基やカルボキシ基等を有している。このような極性基の量が多いほど揮発分が多くなり、比表面積100m<sup>2</sup>/g当りの揮発分が2.5重量%以上の場合には、ポリイミド前駆体溶液中で略均一に分散し易くなる。一方、揮発分が2.5重量%未満のものは、後記する微粉砕機を使用しても微細に粉砕して、略均一に分散させることが難しい。ここで、カーボンブラックの比表面積はJIS K6217で規定されている低温窒素吸着法により測定される。また揮発分は予め105℃で吸着水分などを乾燥除去したカーボンブラックを950℃で7分間加熱した時の減量から、該減量が全体の何重量%かで求められる。

【0016】本発明において、前記カーボンブラックは、メジアン径が100nm以下であることを要し、特に、最大粒子径が1000nm以下のものが好ましい。係る粒径に粉砕することにより、カーボンブラックがポリイミド前駆体溶液に略均一に分散して、部分的な抵抗率のバラツキの少ないポリイミド樹脂(例えば、ポリイ

ミド管状物)とすることができる。カーボンブラックは、通常一次粒子径が10nm~50nm程度の粒子が使用されるが、これらの一次粒子は二次凝集して粗大化する。本発明でいうメジアン径および最大粒子径は、通常、二次凝集粒子の粒子径を意味するものである。この粒子径は、例えば島津製作所製のレーザー回折式粒度測定装置SALD-2100や堀場製作所製のレーザー回折/散乱式粒度分布測定装置LA-920を使用して測定することができる。

【0017】本発明のポリイミド前駆体溶液において、前記カーボンブラックの含有割合は、イミド転化してなるポリイミド樹脂100重量部に対して、5~30重量部となるように設定されてなるものが好ましく、特に、10~20重量部が好ましい。

【0018】本発明においてポリイミド前駆体とは、イミド転化させてポリイミド樹脂となる物質で、例えば、テトラカルボン酸二無水物或いはその誘導体と、ジアミン化合物とを有機極性溶媒中で反応させて得ることができる。テトラカルボン酸無水物としては、ピロメリット酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノントテトラカルボン酸二無水物或いはこれらのテトラカルボン酸エステルやテトラカルボン酸類の混合物を挙げることができる。前記芳香族ジアミン成分としては、パラフェニレンジアミン、メタフェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルメタン等を挙げることができる。前記有機極性溶媒としては、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、フェノール類などを挙げることができる。これらの有機極性溶媒にはキシレン、ヘキサン、トルエンなどの炭化水素類などを混合することもできる。

【0019】また、本発明に係るポリイミド前駆体溶液の製造方法としては、DBP吸収量が40cm<sup>3</sup>以上90cm<sup>3</sup>以下、比表面積100m<sup>2</sup>/g当りの揮発分が2.5重量%以上の酸性カーボンブラックを、直径が0.3mm以上2.0mm以下、真比重が5.0以上9.0以下の媒体を用いた媒体攪拌式湿式微粉砕機によって、ポリイミド前駆体を含有する溶液中でメジアン径100nm以下に粉砕する方法を採用することができる。係る方法によれば、酸性カーボンブラックが略均一に分散したポリイミド前駆体溶液を容易に製造することができる。

【0020】この方法の具体例について、以下に詳細に説明する。まず、ポリイミド前駆体を含有する溶液を準備する。次いで、前記酸性カーボンブラックを前記溶液の中で微粉砕する。微粉砕は、媒体攪拌式湿式微粉砕機を用いて行なう。この微粉砕機としては、例えば、攪拌用のディスクやピンを備えた容器内に球状媒体が容器体積の約70~85%程度充填されたものを使用できる。

この微粉砕機によれば、前記容器内に前記溶液とカーボンブラックとを混合したスラリーを送入し高速で攪拌することにより、媒体間の高いせん断力によりカーボンブラックを微粉砕・分散させることができる。この微粉砕機としては、アシザワ株式会社製のLMZや株式会社シンマルエンタープライズ製のダイノミル等を例示できる。

【0021】これらの微粉砕機等で使用される球状媒体としては、ガラス、各種セラミックスおよび各種金属を使用できるが、ポリイミド前駆体を含有する溶液中で前記酸性カーボンブラックを微粉砕するためには、直径が0.3mm以上2.0mm以下、真比重が5.0以上8.0以下の媒体を用いることを要し、特に、直径が0.3mm以上1.0mm以下、真比重が5.0以上7.0以下のものが好ましい。係る媒体を使用することにより、カーボンブラックが極めて微細に粉砕され略均一に分散したポリイミド前駆体溶液を製造することができる。

【0022】カーボンブラックは、上記したように高速で運動する媒体相互の衝突に伴って粉砕されるが、直径が0.3mm未満、真比重が5.0未満の媒体は、媒体の運動エネルギーが高くないという理由から、十分な微粉砕に適さない。また、ポリイミド前駆体溶液として、通常10～50ポアズ程度の高粘度のポリイミド前駆体を含有する溶液を使用するが、真比重の小さい媒体は、粘性に抗して十分激しく運動することができないという理由からも、カーボンブラックの微粉砕に適さないと考えられる。

【0023】一方、直径が2.0mmを超える媒体や真比重が8.0を超える媒体を使用すると、ポリイミド前駆体を含有する溶液の温度が高くなり、安定した運転が不可能になる。この原因は定かでないが媒体相互の過度の衝突エネルギーにより、ポリイミド前駆体を含有する溶液の発熱が大きくなるためと思われる。同様の理由から媒体の真比重が5.0以上7.0以下の場合に、より安定した状態でポリイミド前駆体溶液の製造が可能である。

【0024】本発明に係るポリイミド管状物は、前記ポリイミド前駆体溶液がイミド転化してなるポリイミド樹脂が、管状に成形されてなるものである。係る構成からなるポリイミド管状物は、ポリイミド樹脂にカーボンブラックが含まれることから絶縁材料と導電材料との中間的な特性を備えるとともに、該カーボンブラックがメジアン径100nm以下で分散した状態となつて、部分的な抵抗率のバラツキも少なく、しかも、印加電圧に対して抵抗率の変化が少ないという効果を奏する。

【0025】特に、このカーボンブラックの最大粒子径が1000nm以下であれば、より上記効果に優れたものとなる。

【0026】また、前記ポリイミド管状物を中間転写ベ

ルトとして使用する場合、印加電圧100Vでの体積抵抗率が $10^8 \sim 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 程度、好ましくは $10^9 \sim 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ で、500Vにおける体積抵抗率が $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上がトナー像の転写および転写ベルトの静電気除電に好適である。

【0027】即ち、これより抵抗率が大きいと転写ベルトに発生した静電気の除電が難しくなり、一方、抵抗率がこれより小さくなると適度の静電気帯電ができなくなり、トナー画像のベルト上への転写が不可能になる。尚、体積抵抗率は、JIS C2151の方法に従って、アドヴァンテス社製のデジタル超高抵抗/微少電流計R8340/R8340Aを使用し、印加時間30秒で測定できる。

【0028】本発明に係るポリイミド管状物の製造方法としては、前記ポリイミド管状物の溶液を金型等の型の表面に塗布し、イミド転化させる方法を採用することができる。係る方法によれば、管状に成形されたポリイミド管状物を容易に製造することができる。

【0029】この方法の具体例に付いて、以下に詳細に説明する。まず、円筒状の金型の外表面にカーボンブラックを含有するポリイミド前駆体溶液を塗布した後、これを加熱オーブンに入れ加熱乾燥処理する。この加熱乾燥処理によってポリイミド前駆体溶液の溶媒が揮発するとともに、ポリイミド酸の分子内縮合反応によりイミド転化反応が起こる。この加熱乾燥処理条件は、ポリイミド前駆体溶液の溶媒の種類、溶液の塗布厚みなどによって変わるが、急激に加熱温度を上げるよりも、段階的に昇温・加熱する方法が適している。

【0030】例えば、第1段階の加熱乾燥処理として、先ず、約100～150℃の温度範囲で、数十分から数時間かけて加熱処理する。次いで、第2段階の加熱乾燥処理として、200℃前後～400℃前後まで数時間かけて段階的に昇温し、イミド転化反応を完結させる。この第2段階の加熱処理に先立って、金型を一度冷却して被処理体（ポリイミド前駆体とポリイミド樹脂との中間体）を金型から部分的に剥離させてもよい。この剥離により、第2段階における溶媒やイミド転化反応により生成する縮合水の揮発が容易になり、膨れなどの少ない寸法の略均一なベルトを製造することができる。そして、第2段階の加熱処理の後、金型を加熱処理炉から取り出し冷却してから、被処理体をポリイミド管状物として金型から抜き取る。

【0031】以下、本発明の実施例について説明する。

#### 実施例1

（ポリイミド前駆体溶液の製造）3、3'、4、4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物とp-フェニレンジアミンからなるポリイミド酸のN-メチル-2-ピロリドン溶液に酸性カーボンブラック（DBP吸収量：70cm<sup>3</sup>、比表面積100m<sup>2</sup>/g当りの揮発分：2.6重量%）を添加・混合して、ポリイミド酸含有量が1

6重量%で、カーボンブラック含有量（ポリアミク酸とカーボンブラックの合計に対するカーボンブラックの濃度）が19重量%のスラリーを4kg調製した。次に、媒体攪拌式湿式微粉碎機（ビーズミル）のベッセル（粉碎室）内に直径1.0mm、真比重6.0のジルコニア製媒体を充填率80%になるように充填した。そして、この媒体攪拌式湿式微粉碎機に連結したスラリー供給タンクに、前記スラリー全量を仕込み、移液ポンプによりスラリーをベッセル内に供給した。ベッセル内をローター回転速度6m/秒の高速で攪拌しながら、カーボンブラックをポリアミク酸溶液中で微粉碎させた。このときベッセルの周囲を水で冷却して高速攪拌によるスラリー液の温度上昇が40℃以下になるようにした。また、ベッセル内でのスラリーの平均滞留時間が30分になるように運転した。以上の操作により、カーボンブラックが略均一に分散した溶液3.1kgを製造した。仕込み量との差0.9kgは、媒体攪拌式湿式微粉碎機装置内に残ったものである。次に、製造された溶液3.0kgを攪拌機付き容器に移し、室温で攪拌しながらピロメリット酸無水物6gを徐々に添加して反応させ、粘度870ポアズの高粘度のポリイミド前駆体溶液を調製した。このポリイミド前駆体溶液について、カーボンブラックの粉碎された程度を堀場製作所製のレーザ回折/散乱式粒度分布測定装置LA-920を使用して測定した結果、メジアン径は88nmで最大粒子径は230nmであった。

#### 【0032】実施例2

（ポリイミド管状物の製造）外表面を表面粗さ $R_z 1\mu\text{m}$ に研磨加工を行なった外径250mm、長さ500mmのアルミニウム製金型の表面に実施例1で調製したポリイミド前駆体溶液を塗布した後、内径252mmのリング状ダイスを前記金型に外嵌して金型の表面にポリイミド前駆体溶液を塗布した。次いで、この金型を横型回転装置に取り付け、400rpmの回転数で回転させながら、温度を常温から30分間で100℃まで昇温し、更に100℃で1時間保持した。その後、熱風オーブンの中に入れ、120℃で1時間、200℃で1時間加熱乾燥した。次いで、金型をオーブンから取り出し常温まで冷却した後、被処理体（ポリイミド前駆体とポリイミド樹脂との中間体）を金型から分離して内径250mm、長さ400mmの管状膜を得た。この管状膜に外径249mm、長さ500mm、表面粗さ $R_z 1\mu\text{m}$ に研磨加工したアルミ製金型を挿入して、250℃に加熱した熱風オーブンの中に入れた。次いで熱風オーブンの温度を1時間かけて250℃から350℃に昇温し、更に350℃で1時間加熱処理し、その後、オーブンから取り出し冷却した。冷却後、管状膜をアルミ製金型から分離し、内径250mm、長さ400mm、平均厚み80 $\mu\text{m}$ のポリイミド管状物を得た。このポリイミド管状物の電気抵抗をデジタル超高抵抗/微少電流計で測定した

結果、印加電圧100Vにおける体積抵抗率は $3.8 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。また、印加電圧500Vにおける体積抵抗率は $1.1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ であり、高電圧下でも安定した抵抗値を有するものであった。このベルトをレーザービームカラープリンターに組み込み中間転写ベルトとして使用した結果、トナー画像転写時のトナーの飛散がなく、鮮明なカラー画像を得ることができた。また、連続して100回の印刷を行なった場合も、画像の欠陥は見られなかった。

#### 【0033】比較例1

実施例1のカーボンブラックに代えて、カーボンブラック（DBP吸収量：100 $\text{cm}^3$ 、比表面積100 $\text{m}^2/\text{g}$ 当りの揮発分：1.4重量%）を使用し、ポリアミク酸含有量が16重量%で、カーボンブラック含有量が11重量%のスラリー4kgを調製した。このスラリーを媒体攪拌式湿式微粉碎機に仕込んで、媒体として直径0.6mm、真比重7.9のクロム合金鋼を使用する以外は実施例1と同様にしてカーボンブラックが微粉碎された溶液を調製した。この溶液にピロメリット酸無水物6gを徐々に添加・反応させて、粘度750ポアズの高粘度のポリイミド前駆体溶液を調製した。このポリイミド前駆体溶液について、カーボンブラックの粉碎された程度を堀場製作所製のレーザ回折/散乱式粒度分布測定装置LA-920を使用して測定した結果、メジアン径は108nmで最大粒子径は1300nmであった。

【0034】この溶液を用いて、実施例2と同様にして管状膜（ポリイミド管状物）を作製し、電気抵抗を測定した結果、印加電圧100Vにおける体積抵抗率は $6.0 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。また、印加電圧500Vにおける体積抵抗率は $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下に低下しており、デジタル超高抵抗/微少電流計では測定不能であった。この結果からDBP吸収量が90 $\text{cm}^3$ を超えるものの、また、揮発分が2.5重量%未満のカーボンブラックを使用した場合には、カーボンブラックを略均一に分散させ難く、この溶液から製造したポリイミド管状物の電気抵抗は安定性に乏しいものであることが分かる。

#### 【0035】比較例2

実施例1のカーボンブラックに代えて、カーボンブラック（DBP吸収量：64 $\text{cm}^3$ 、比表面積100 $\text{m}^2/\text{g}$ 当りの揮発分：2.1重量%）を用いた以外は、実施例1と同じ方法により、ポリアミク酸含有量が16重量%で、カーボンブラック含有量が13重量%のスラリー4kgを調製した。このスラリーを用い、実施例1と同様の条件にてカーボンブラックの粉碎等を行い、ポリイミド前駆体溶液を調製した。この溶液について、カーボンブラックの状態を実施例1と同様の方法で測定した結果、メジアン径は200nmで最大粒子径は1500nmであった。この結果から、揮発分が2.5重量%未満のカーボンブラックを使用した場合には、カーボンブラックが微細に粉碎されたポリイミド管状物用の溶液を取

得することは困難であることが分かる。

### 【0036】比較例3

実施例1と同様の原料及び方法により、ポリアミック酸含有量が16重量%で、カーボンブラック含有量が19重量%のスラリー4kgを調製した。一方、媒体攪拌式湿式微粉砕機のベッセル内に直径1.0mm、真比重3.5のアルミナ製媒体を充填率75%になるように充填した。この媒体攪拌式湿式微粉砕機に前記スラリー全量を仕込み、実施例1と同様の条件で攪拌しながら、カーボンブラックをポリイミド前駆体を含有する溶液の中で微粉砕させて、ポリイミド前駆体溶液3.0kgを製

造した。この溶液について、カーボンブラックの粉砕された程度を測定した結果、メジアン径は150nmで最大粒子径は2300nmであり、使用した媒体ではカーボンブラックを100nm以下に粉砕できなかった。

### 【0037】

【発明の効果】以上のように、本発明に係るポリイミド前駆体溶液によれば、絶縁材料と導電材料との中間的な特性を備え且つ部分的な抵抗率のバラツキが少なく、しかも、印加電圧に対して抵抗率の変化が少ないポリイミド樹脂、例えば、ポリイミド管状物を容易に製造することができる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>7</sup> 識別記号  
G 0 3 G 15/20 1 0 1  
// B 2 9 K 79:00  
B 2 9 L 29:00

F I テーマコード\*(参考)  
G 0 3 G 15/20 1 0 1  
B 2 9 K 79:00  
B 2 9 L 29:00

(72)発明者 柳井 章宏  
滋賀県大津市一里山5丁目13番13号 株式  
会社アイ・エス・ティ内  
(72)発明者 古閑森 淳  
滋賀県大津市一里山5丁目13番13号 株式  
会社アイ・エス・ティ内

Fターム(参考) 2H032 AA05 AA15 BA09 BA18 BA23  
2H033 BA11 BB02 BB26 BB29 BB31  
4F071 AA60 AB03 AH17 BC05  
4F205 AA40 AB13B AB18B AG16  
GA07 GB01 CC04 CF24 CN13  
CN22  
4J002 CM041 DA036 FA086 GM01  
HA05